

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/083138 A1

(51) 国際特許分類: C22C 19/03, B22F 9/24, C23C 14/34, C25C 1/20, H01L 21/28, 21/285

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001813

(22) 国際出願日: 2005年2月8日 (08.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-056097 2004年3月1日 (01.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 新藤 裕一朗
(SHINDO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城
市華川町白場187番地4 株式会社日鉱マテリア
ルズ磯原工場内 Ibaraki (JP).(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒1050002 東京都
港区愛宕一丁目2番2号虎ノ門9森ビル3階小越
国際特許事務所 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: Ni-Pt ALLOY AND TARGET COMPRISING THE ALLOY

(54) 発明の名称: Ni-Pt合金及び同合金ターゲット

(57) Abstract: A Ni-Pt alloy excellent in workability which contains Pt in a content of 0.1 to 20 wt % and has a Vickers hardness of 40 to 90; a target comprising the Ni-Pt alloy; and a method for producing the Ni-Pt alloy excellent in workability which comprises a step of subjecting a raw material Ni having a purity of a 3N level to electrochemical dissolution, a step of neutralizing the electrolytically leached solution with ammonia, a step of removing impurities by the filtration using activated carbon, a step of blowing carbon dioxide into the resultant solution, to form nickel carbonate, and exposing the resultant product to a reducing atmosphere, to prepare a high purity nickel powder, a step of leaching a raw material Pt having a purity of a 3N level with an acid, a step of subjecting the leached solution to electrolysis to prepare a high purity electro-precipitated Pt, and a step of dissolving the resultant high purity Ni powder and high purity electro-precipitated Pt. The above method allows the production of a Ni-Pt ingot having a hardness being so reduced as to be able to be rolled, which results in the stable and efficient production of a rolled target.

(57) 要約: Pt含有量が0.1~20wt%であるNi-Pt合金であって、ビッカース硬度が40~90である加工性に優れたNi-Pt合金及び同ターゲット。3Nレベルの原料Niを電気化学的に溶解する工程、電解浸出した溶液をアンモニアで中和する工程、活性炭を用いてろ過し不純物を除去する工程、炭酸ガスを吹き込んで炭酸ニッケルとし、還元性雰囲気の高純度Ni粉を製造する工程、3Nレベルの原料Ptを酸で浸出する工程、浸出した溶液を電解により高純度電析Ptを製造する工程からなり、これらの製造された高純度Ni粉と高純度電析Ptを溶解する工程からなる加工性に優れたNi-Pt合金の製造方法。Ni-Pt合金インゴットの硬度を低下させて圧延を可能とし、圧延ターゲットを安定して効率良く製造する技術を提供することを目的とする。

WO 2005/083138 A1

明 細 書

Ni-Pt合金及び同合金ターゲット

技術分野

- [0001] この発明は、加工性に優れたNi-Pt合金及びNi-Pt合金インゴットを圧延して製造されたスパッタリングターゲット並びにこれらの製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 半導体装置用のスパッタリングターゲットとしてNi-Ptが使用されているが、従来このNi-Ptターゲットは粉末冶金法により製造されていた。すなわちNi粉とPt粉を焼結して製造するか、又はNi-Pt合金粉を焼結してターゲットに作製されていた。焼結品は、100%の高密度品ということは有り得ないので、溶解鑄造しこれを圧延して製造されたターゲットに比べて緻密性に劣ることは否めない。

- [0003] したがって、ターゲット中にガス成分が混入し易く、これは純度が低下するのみならず、スパッタリング中の異常放電を生起させ、パーティクルの発生を誘発し、成膜特性を劣化させる原因となった。

一方、Ni-Pt溶解鑄造品は、非常に硬くかつ脆いという問題がある。このため、Ni-Ptインゴットを圧延すると粒界割れが発生し、平板状の平坦かつ均一なターゲットを製造できないという問題があった。これは、上記のように粉末冶金を用いて製造されていた原因でもある。

- [0004] このようなことから、亀裂の入らないNi-Pt溶解鑄造品ターゲットが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

この特許文献1は、割れの発生原因をターゲット中の粗大結晶粒にあると考え、これを微細化するために、熱容量の大きな鑄型を準備するか又は水冷鑄型とし、鑄型の温度上昇を抑制して急速冷却により結晶の粗大化を抑制しようとするものであった。

- [0005] しかし、上記特許文献1では、熱容量の大きな鑄型を準備するか又は水冷鑄型とするために、設備が大掛かりとなる欠点があり、また冷却速度をかなり速めなければ結晶の粗大化を抑制することは困難であるという問題がある。

また、鑄型に接触するところは結晶が細かく、離れるにしたがって粗大化するために、均一な結晶組織とすることが難しいために、均一組織又は安定したターゲットを製造することができないという問題があった。

特許文献1:特開昭63-33563号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、Ni-Pt合金インゴットの硬度を低下させて圧延を可能とし、圧延ターゲットを安定して効率良く製造する技術を提供することを目的としたものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記問題点を解決するため、Ni-Pt合金の純度を高めることにより、Ni-Pt合金インゴットの硬度を著しく低下させることができるとの知見を得た。

この知見に基づき、本発明は、1)Pt含有量が0.1〜20wt%であるNi-Pt合金であって、ビッカース硬度が40〜90であることを特徴とする加工性に優れたNi-Pt合金及び同ターゲット、2)99.99%以上の純度を有することを特徴とする1記載のNi-Pt合金及び同ターゲットを提供する。

- [0008] また、本発明は、3)3Nレベルの原料Niを電気化学的に溶解する工程、この電解浸出した溶液をアンモニアで中和する工程、中和した溶液を、活性炭を用いてろ過し不純物を除去する工程、炭酸ガスを吹き込んで炭酸ニッケルとし、還元性雰囲気で大高純度Ni粉を製造する工程、一方3Nレベルの原料Ptを酸で浸出する工程、浸出した溶液を電解により高純度電析Ptを製造する工程からなり、これらの製造された高純度Ni粉と高純度電析Ptを溶解する工程からなることを特徴とする加工性に優れたNi-Pt合金の製造方法、4)99.99%以上の純度を有することを特徴とする3記載のNi-Pt合金の製造方法、5)Pt含有量が0.1〜20wt%であるNi-Pt合金であって、ビッカース硬度が40〜90であることを特徴とする3又は4記載の加工性に優れたNi-Pt合金の製造方法を提供する。

- [0009] また、本発明は、6)3〜5のいずれかに記載の工程により製造した溶解後のNi-Pt合金インゴットを圧延することを特徴とするNi-Pt合金ターゲットの製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明は、これによって、結晶の粗大化を抑制するために冷却速度を速めるための設備、例えば熱容量の大きな鋳型を準備したり又は水冷鋳型とするなどの設備を必要とせず、溶解後のNi-Pt合金インゴットを冷間で容易に圧延可能とし、また同時にNi-Pt合金ターゲットに含まれる不純物を低減して高純度化することにより、Ni-Pt合金成膜の品質を向上させることができるという優れた効果を得ることができた。

また、これによってターゲットの割れあるいはクラックの発生を防止すると共に、従来の焼結ターゲットにおいて、しばしば発生していたスパッタリングの異常放電に起因するパーティクルの発生を抑制できるという著しい効果を得ることが可能となった。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明は、Pt含有量が0.1〜20wt%であるNi-Pt合金に適用することができる。この成分組成は、半導体装置におけるNi-Pt合金材料の成膜に必要とされるものであり、また本発明の硬度を低下させることが可能であるNi-Pt合金又はターゲットの組成域でもある。本発明のNi-Pt合金によって得られるビッカース硬度は40〜90である。

[0012] Niに含有されるPt量が増えるにしたがって硬度(ビッカースHv)が上昇する。そして、またこれは不純物量が大きな影響を与える。3Nレベルでは、Niに含有されるPt量が増えるにしたがって硬度が急激に上昇し、Ni-20wt%Pt近傍で、Hv130程度に達する。

このような硬度が上昇した状況下にあるインゴットを圧延した場合、粒界から割れが発生するのは当然と言える。

[0013] これに対し、本発明の高純度化したNi-Pt合金は、Pt0.1wt%から20wt%まで硬度は徐々に増加するが、ビッカース硬度が40〜90の範囲内にあり、冷間圧延可能な範囲である。これが本発明の大きな特徴である。

Pt0.1wt%未満では、Ni-Pt合金としての十分な特性が得られず、Pt20wt%を超えると、上記の通り、硬くなりすぎターゲットの加工が困難となるのでPt含有量を0.1〜20wt%とする。

これによって、ターゲットの割れあるいはクラックの発生を防止すると共に、従来の

焼結ターゲットにおいて、しばしば発生していたスパッタリングの異常放電に起因するパーティクルの発生を抑制できるという著しい効果を得ることができる。

- [0014] 本発明のNi-Pt合金及び同ターゲットは、99.99%以上の純度を有する。これによってビッカース硬度が40〜90の範囲内にあり、かつ冷間圧延可能とすることが可能となる。

このような加工性に優れたNi-Pt合金の製造方法を説明すると、Ni原料については、まず3Nレベルの原料Niを電気化学的に溶解し、次いで、この電解浸出した溶液をアンモニアで中和し、中和した溶液を、活性炭を用いて、ろ過し不純物を除去する。

次に、この溶液に炭酸ガスを吹き込んで炭酸ニッケルとし、これを還元性雰囲気で高純度Ni粉を製造する。

- [0015] 一方、Pt原料については、3Nレベルの原料Ptを酸で浸出し、この浸出した溶液を電解により高純度電析Ptを製造する。

次に、上記において高純度化したNi粉と高純度化した電析Ptを溶解する。これらのNi-Pt合金は99.99%(4N)以上の純度を有する。

また、このようにして得たPt含有量が0.1〜20wt%である溶解鑄造Ni-Pt合金インゴットのビッカース硬度が40〜90である。このインゴットは上記の通り、加工性に優れている。

このようにして製造した溶解後のNi-Pt合金インゴットを冷間圧延することによりNi-Pt合金ターゲットを容易に製造することができる。

そして、ターゲットの割れあるいはクラックの発生を防止すると共に、スパッタリングの異常放電に起因するパーティクルの発生を抑制できるという著しい効果を得ることができる。

実施例

- [0016] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

- [0017] (実施例1)

表1に示す3NレベルのNi原料10kgを用いてアノードとし、塩酸溶液で電解浸出した。100g/Lとなった時点で、アンモニアでこの溶液を中和し、pHを8とした。この溶液をさらに活性炭10g/Lを加えろ過して不純物を除去した。

次に、この溶液に炭酸ガスを吹き込み、炭酸ニッケルとした。その後温度1200° C、H₂雰囲気中で加熱処理し、高純度Ni粉8kgを得た。

[0018] 一方、3NレベルのPt5kgを用いて、これを王水で溶解した。これをpH2レベルとし、電解採取を行って高純度電析Ptを得た。電解採取の際のアノードにはカーボンを用いた。

このようにして得た高純度Ni粉と高純度電析Ptを、真空度 10^{-4} トールの真空下で溶解し、高純度Ni-20%Pt合金を得た。この合金の硬度はHv80であった。これを室温で圧延してターゲットとした。

ターゲットには亀裂、割れの発生がなく、圧延が容易であった。この結果を表1に示す。

[0019] [表1]

(w t p p m)

	原料N i	原料P t	高純度N i	高純度P t	実施例 1	比較例 1
F e	1 1 0	1 0	2 . 1	1 . 0	1 . 7	9 0
C r	5 0	2	0 . 6	0 . 5	0 . 6	4 4
C o	6 0	5	0 . 5	0 . 2	0 . 4	4 9
C u	3 0	4	0 . 1	0 . 1	0 . 1	2 5
A l	1 0	8	0 . 1	0 . 1	0 . 1	9 . 5
O	1 5 0	7 0	2 0	< 1 0	1 0	1 3 0
C	8 0	2 0	1 0	< 1 0	1 0	7 0
N	3 0	1 0	< 1 0	< 1 0	< 1 0	2 5
硬度	1 0 0	4 0	7 0	3 0	8 0	1 1 0
室温 の塑 性加 工性	△	○	○	◎	◎	×

[0020] (実施例2)

実施例1と同様にして高純度Ni-0.5%Pt合金を作製した。この合金の硬度はHv45であった。これを室温で圧延してターゲットとした。ターゲットには亀裂、割れの発生がなく、圧延が容易であった。この結果を表2に示す。

[0021] (実施例3)

実施例1と同様にして高純度Ni-5%Pt合金を作製した。この合金の硬度はHv55であった。これを室温で圧延してターゲットとした。ターゲットには亀裂、割れの発生がなく、圧延が容易であった。この結果を表2に示す。

[0022] (実施例4)

実施例1と同様にして高純度Ni-10%Pt合金を作製した。この合金の硬度はHv65であった。これを室温で圧延してターゲットとした。ターゲットには亀裂、割れの発生がなく、圧延が容易であった。この結果を表2に示す。

[0023] [表2]

(w t p p m)

	実施例 2	実施例 3	実施例 4
F e	2 . 0	1 . 9	1 . 8
C r	0 . 6	0 . 6	0 . 6
C o	0 . 5	0 . 5	0 . 5
C u	0 . 1	0 . 1	0 . 1
A l	0 . 1	0 . 1	0 . 1
O	2 0	2 0	2 0
C	1 0	1 0	1 0
N	< 1 0	< 1 0	< 1 0
硬度	4 5	5 5	6 5
室温 の塑 性加 工性	◎	◎	◎

[0024] (比較例1)

3NレベルのNiと同純度のPtをNi-20wt%となるように、溶解した。この結果、得られたインゴットの硬度はHv110であった。このインゴットは非常に硬く、室温での塑性加工は困難であった。この結果を表1に実施例1と対比して示す。

産業上の利用可能性

[0025] 以上に示すように、本発明は、溶解後のNi-Pt合金インゴットを容易に冷間圧延可能であり、また同時にNi-Pt合金ターゲットに含まれる不純物を低減して高純度化することにより、Ni-Pt合金成膜の品質を向上させることができるという優れた効果を有する。

また、これによってターゲットの割れあるいはクラックの発生を防止すると共に、スパ

ットリングの異常放電に起因するパーティクルの発生を抑制できるという著しい効果がある。したがって、半導体装置におけるNi-Pt合金の成膜に好適である。

請求の範囲

- [1] Pt含有量が0.1～20wt%であるNi-Pt合金であって、ビッカース硬度が40～90であることを特徴とする加工性に優れたNi-Pt合金及び同ターゲット。
- [2] 99.99%以上の純度を有することを特徴とする請求項1記載のNi-Pt合金及び同ターゲット。
- [3] 3Nレベルの原料Niを電気化学的に溶解する工程、この電解浸出した溶液をアンモニアで中和する工程、中和した溶液を、活性炭を用いてろ過し不純物を除去する工程、炭酸ガスを吹き込んで炭酸ニッケルとし、還元性雰囲気で高純度Ni粉を製造する工程、一方3Nレベルの原料Ptを酸で浸出する工程、浸出した溶液を電解により高純度電析Ptを製造する工程からなり、これらの製造された高純度Ni粉と高純度電析Ptを溶解する工程からなることを特徴とする加工性に優れたNi-Pt合金の製造方法。
- [4] 99.99%以上の純度を有することを特徴とする請求項3記載のNi-Pt合金の製造方法。
- [5] Pt含有量が0.1～20wt%であるNi-Pt合金であって、ビッカース硬度が40～90であることを特徴とする請求項3又は4記載の加工性に優れたNi-Pt合金の製造方法。
- [6] 請求項3～5のいずれかに記載の工程により製造した溶解後のNi-Pt合金インゴットを圧延することを特徴とするNi-Pt合金ターゲットの製造方法。

補正書の請求の範囲

[2005年5月12日(12.05.2005)国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲1及び2は補正された ; 新しい請求の範囲7及び8が加えられた。

他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

- [1] (補正後) P t含有量が0.1～20wt%であるNi-P t合金であって、ビッカース硬度が40～90であることを特徴とする加工性に優れたNi-P t合金。
- [2] (補正後) 99.99%以上の純度を有することを特徴とする請求項1記載のNi-P t合金。
- [3] 3Nレベルの原料Niを電気化学的に溶解する工程、この電解浸出した溶液をアンモニアで中和する工程、中和した溶液を、活性炭を用いてろ過し不純物を除去する工程、炭酸ガスを吹き込んで炭酸ニッケルとし、還元性雰囲気で高純度Ni粉を製造する工程、一方3Nレベルの原料Ptを酸で浸出する工程、浸出した溶液を電解により高純度電析Ptを製造する工程からなり、これらの製造された高純度Ni粉と高純度電析Ptを溶解する工程からなることを特徴とする加工性に優れたNi-P t合金の製造方法。
- [4] 99.99%以上の純度を有することを特徴とする請求項3記載のNi-P t合金の製造方法。
- [5] Pt含有量が0.1～20wt%であるNi-P t合金であって、ビッカース硬度が40～90であることを特徴とする請求項3又は4記載の加工性に優れたNi-P t合金の製造方法。
- [6] 請求項3～5のいずれかに記載の工程により製造した溶解後のNi-P t合金インゴットを圧延することを特徴とするNi-P t合金ターゲットの製造方法。
- [7] (追加) Pt含有量が0.1～20wt%であるNi-P t合金であって、ビッカース硬度が40～90であることを特徴とする加工性に優れたNi-P t合金ターゲット。
- [8] (追加) 99.99%以上の純度を有することを特徴とする請求項7記載のNi-P t合金ターゲット。

条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項及び第2項の記載中、カテゴリーの異なる発明が混在
5 していた「Ni-Pt合金及び同ターゲット」をそれぞれ分離し、同第1
項及び第2項については、それぞれ「Ni-Pt合金」に補正し、かつ第
7項及び第8項に「Ni-Pt合金ターゲット」を追加した。

以上の補正により、特許請求の範囲の記載不備は解消した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C22C19/03, B22F9/24, C23C14/34, C25C1/20, H01L21/28,
H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C22C1/00-61/00, B22F9/24, C23C14/00-14/58, C25C1/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-213407 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 9; Par. No. [0009] & WO 2003/062488 A1	1-6
A	JP 2003-213406 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 4; Par. Nos. [0014], [0015] & WO 2003/062487 A1	1-6
A	JP 2003-213405 A (Nikko Materials Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claim 5; Par. No. [0013] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 March, 2005 (16.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001813

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-043921 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 23 February, 1993 (23.02.93), Claims (Family: none)	1-6
A	WO 1992/15713 A1 (ENVIRONCHIP TECHNOLOGIES LTD.), 17 September, 1992 (17.09.92), Claims & JP 6-508179 A	1-6